

黒リンの電子構造と圧力相転移

著者	朝比奈 秀夫
号	699
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/24348

氏名・(本籍)	あさ ひ な ひで お 朝 比 奈 秀 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 6 9 9 号
学位授与年月日	昭 和 56 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	黒リンの電子構造と圧力相転移
論文審査委員	(主査) 教 授 森 田 章 教 授 岩 崎 博 助 教 授 柳 瀬 章

論 文 目 次

第 1 章 序 説

第 2 章 結晶構造と電子的性質に関する実験

第 1 節 結晶構造

第 2 節 電子的性質に関する実験

第 3 章 黒リンの電子構造

第 1 節 計算法

第 2 節 バンド構造

第 3 節 実験との比較

第 4 節 まとめ

第 4 章 リンの圧力相転移

第 1 節 結晶エネルギー

第 2 節 計算結果と考察

謝 辞

Appendix 1, 2, 3

論文内容要旨

第1章 序 説

リン(P)の結晶は、圧力の変化によって一連の結晶構造の変化を起こす。常圧においては、斜方晶系のやや複雑な結晶構造をとる黒リンが最も安定な結晶で、約 80 Kbar で菱面体晶系の A7 構造(砒素型構造)へ、さらに約 110 Kbar で単純立方構造へと転移する。この結晶構造の変化に伴ってリンは半導体→半金属→金属と変化する。常圧で最も安定なリンの結晶である黒リンは、層状構造をとるエネルギー・ギャップ約 0.3 eV の narrow gap 半導体である。

リンに関する研究は実験的にも理論的にもこれまであまり行なわれていなかった。このことは実験的には、これまで単結晶の作製が困難であったことに大きな原因があったが、最近になってようやく大きな単結晶の作製が成功し、実験的に黒リン単結晶の種々の物性が明らかにされようとしている。しかし、これまで実験データが不足していたことや、黒リンの結晶構造の複雑さなどの理由により、電子構造に関する理論的研究はまったく行なわれていなかった。現在行なわれつつある実験を解析する上からも、電子構造を明らかにしておくことは重要なことである。

リンの圧力相転移については、D. Schiferl (1979) が構造展開法による結晶エネルギーの計算を行なっているが、その結果は満足のゆくものとはなっていない。

本論文は、上記の様な現状を踏まえて、原子的擬ポテンシャルを用いて黒リンの電子構造と結晶構造安定性となるべく統一的に説明することを目的としたものである。その内容は大きく 2 つに分かれ、第 1 は黒リンの電子構造とそれから導かれる電子的・光学的性質を明らかにし、今後の実験への指針を与えること(第 3 章)、第 2 は構造展開法とセルフコンシステント擬ポテンシャル法による結晶エネルギーの計算から、リンの結晶エネルギーと圧力相転移を説明すること(第 4 章)である。

第2章 結晶構造と電子的性質に関する実験

黒リンの結晶構造は斜方晶系で層状構造をとっている。単一層は puckered layer であって層内の原子はほとんど距離の等しい 3 つの最近接原子と共有結合によって結ばれている。この構造は単位胞内に 4 個の原子を含む。

電子的・光学的性質に関する実験は、つい最近まで R. Keyes (1953) と D. Warschauer (1963) が多結晶を使って、電気抵抗、ホール定数等を測定しているのみであったが、最近単結晶について 2 つの実験がなされた。1 つは Maruyama et al. によるもので、電気抵抗、磁気抵抗、反射率等を測定している。もう 1 つは Kondo による光吸収係数の測定で、その結果は Maruyama et al. の反射率の測定結果とは異なる結果を与えている。

第3章 黒リンの電子構造

バンド構造の計算には、セルフ・コンシステント擬ポテンシャル法を用いる。原子的擬ポテンシャルとしては Appelbaum-Hamann のポテンシャルを使用し、そのパラメーターの決定には、 P^{4+} イオンの分光学的実験データを用いるべくよく再現すること、及び計算されたバンド構造が約 0.3 eV のエネルギー・ギャップを持つという 2 つの条件を考慮した。また、単一層に関するバンド構造と 3 次元のバンド構造との定性的な違いを調べるため、強結合近似によるバンド計算も行なった。

計算された 3 次元のバンド構造は Brillouin Zone の Z 点 (001) に direct minimum gap が現われる。黒リンは層状物質であるが、最もエネルギーの高い価電子バンド及び最も低い伝導バンドは層に垂直方向の Σ 軸上で比較的大きな分散を持っている。これらの 3 次元のバンド構造の特徴は、単一層に関するバンド構造 (強結合近似により計算された単一層に関するバンド構造は Γ 点に約 2 eV のやや大きな direct minimum gap を持つ) とバンド端の波動関数の性格を調べることにより、層間の相互作用の影響によるものとして理解される。

価電子バンドに関する状態密度は大きく 3 つの部分に別かれ、エネルギーの低い 2 つは大部分 s 軌道から成り、3 番目の部分は p 軌道にわずかに s 軌道が混じった状態から成る。3 番目の部分はさらに 3 つの部分に別かれている。この状態密度と比較される実験はまだなされていない。

価電子電荷密度には、層内の共有結合を反映して最近接原子間に顕著な bonding charge が認められる。層間の電荷密度は層内の電荷密度に比べて非常に小さく、層間の結合力がファン・デア・ワールス力であることに対応している。

計算されたバンド構造より導かれる電子的・光学的性質については以下の事が判明した。

A. 有効質量

有効質量の異方性は特異である。すなわち、層状物質であるにもかかわらず、電子・ホール共に層に垂直方向の有効質量が層内の一方向の有効質量より小さくなっている。このことから、黒リンの電気伝導は層状物質であることから期待されるような層内での準 2 次元的な伝導ではなく、3 次元的な伝導を示すことが予想されるが、このことに関して実験的な検証が望まれる。

有効質量を空間的に平均した値は、電子の有効質量がホールの有効質量より小さくなっている。黒リンは固有温度領域 ($T \geq 150^\circ\text{C}$) において p-type 半導体であることが多結晶についての実験から知られており、この電子とホールの有効質量の大小関係は、フォノン散乱に利いてくる変形ポテンシャルの大きさが、電子の方がホールのそれより大きくなっていることを示唆する。このことを調べるために、8 Kbar でのバンド計算を行ない、バンド端が圧力によりどう変化するかを調べた。

B. Deformation potential

一般のひずみに対してバンド端がどのように変化するかを調べることは現在のところ不可能な

ので、静水圧に対してのバンド端の変化を調べた。8 Kbar での結晶構造パラメーターは、中性子の実験で得られている各方向の圧縮率のデーターを利用した。

計算結果は、価電子バンド端は圧力をかけることによりエネルギーが高くなり、伝導バンド端は逆に低くなる。その変化の大小関係は、価電子バンド端の変化が伝導バンド端の変化より小さく、黒リンが固有温度領域で p-type であることと consistent な結果になっている。また、この計算から求められるエネルギー・ギャップの圧力係数は、 $(\frac{dE_g}{dp})_{cal} = -2.35 \times 10^{-2} \text{ eV/Kbar}$ で実験で求められている値 $(\frac{dE_g}{dp})_{exp} = -2.51 \times 10^{-2} \text{ eV/Kbar}$ とよく一致している。

C. 光学的性質

バンド間遷移に関する選択則を調べると、電場ベクトルが層に平行で互いに直交する偏光の吸収に関して、吸収端が一方は禁止型、一方は許容型である。また、吸収端近傍の 0.3~1.5 eV のエネルギーの光に対しては、このエネルギー領域での結合状態密度が非常に小さいことから、吸収は非常に弱いことが予想される。

これらの結果は Kondo によって行なわれた、光吸収係数の測定とよく一致している。Maruyama et. al. の反射率の実験では、0.3~1.5 eV のエネルギー領域で 2 つのピークが観測されているが、バンド間遷移からはこれらのピークは説明されない。

第 4 章 リンの圧力相転移

リンの圧力相転移については、D. Schiferl が経験的擬ポテンシャルを用いて、それについて 2 次摂動項までとった構造展開法により、種々の結晶構造について結晶エネルギーを体積の関数として計算することにより黒リン構造→A7 構造→単純立方構造の圧力相転移を説明しようとしたが、その結果はダイヤモンド構造が最も安定になるなど、実際の相転移とは異なる結果を与えている。これは、As に関して行なわれた計算で指摘されている様に、用いた擬ポテンシャルが経験的擬ポテンシャルであること、及び 2 次の摂動項までしか考慮しなかったという 2 つの点に原因があると考えられる。2 次の摂動項までの計算では、有効イオン間相互作用の中心力部分しか考慮しないことになっており、共有結合性を考慮するには、3 次以上の摂動項を含める必要がある。

そこで、まず原子的擬ポテンシャルを用いて、それについて 3 次の摂動項まで考慮した構造展開法による結晶エネルギーの計算を行なった。Si 等についての最近の研究結果によると、これまで提案されている様な擬ポテンシャルの範囲内では、バンド構造を計算するのに適したポテンシャルは、結晶エネルギーなどの結晶の基底状態に関する諸量を計算するのに最もよいポテンシャルを必ずしも与えないことが知られている。そのため、本章の結晶エネルギーの計算には、第 3 章のバンド計算に使用した擬ポテンシャル・パラメーターとは異なるものを使用し、その決定には P^{4+} イオンの分光学的実験データーをなるべく再現すること及び 3 次摂動項まで考慮した構造展開法の範囲内で、黒リンが A7 構造へ転移する転移点での A7 構造の結晶構

造及び結晶エネルギーの実験値をよく再現することを考慮した。その結果、高圧での A7 構造→単純立方構造転移をほぼ定量的に説明することができた。また、ダイヤモンド構造は常に A7 構造、黒リン構造よりエネルギーが高く、D. Schiferl の計算でダイヤモンド構造が最も安定という欠点は除かれた。

しかし、3 次の摂動項までの計算では、A7 構造は黒リン構造に比べてエネルギーが低く、A7 構造が常温で最も安定な結晶構造となってしまう。このことは、金属相、半金属相に対しては 3 次の摂動項まで考慮した構造展開法は結晶エネルギーについてよい近似法になっているが、黒リンの様に Jones Zone 面上にエネルギー・ギャップを持つ半導体相に関しては十分でないことに原因があると考えられる。この点を改善して、黒リン構造の安定性を議論するためには、Jones Zone 面上でのエネルギー低下をより精度よく評価できる計算法により結晶エネルギーを計算しなければならない。

その様な計算法として、セルフ・コンシステント擬ポテンシャル法が Si, Ge 等の基底状態に関する諸量を説明することに大きな成功を収めている。この方法を、黒リン構造に対して、常温での体積、結晶構造パラメーターの観測値に対して行なった。その結果、結晶エネルギーは 3 次摂動項まで考慮した構造展開法による計算値に比べてより実験値に近づき、結合エネルギーは 0.0474 ryd/el. となり実験値 0.0505 ryd/el. とよく一致する結果が得られた。

以上の様に、原子的擬ポテンシャルを用いた構造展開法により、高圧でのリンの A7 構造→単純立方構造の圧力相転移を説明することができ、その結果にセルフコンシステント擬ポテンシャル法の結果を加味することにより、黒リン構造の安定性とその結合エネルギーをほぼ説明することができた。

論文審査の結果の要旨

黒リンは層状結晶の狭いバンド・ギャップ半導体であり、かつ加圧により半導体・半金属・金属の興味ある相転移を示す注目すべき物質である。しかし、これまでは単結晶の作製が困難であったため、多結晶についての実験を除いては、実験的・理論的研究があまりなされていなかった。しかし最近単結晶が作られるようになり実験的研究が進みつつある。そこで朝比奈秀夫は原子データーにもとづく P^{5+} イオンの擬ポテンシャルを用いて黒リンの構造安定性、圧力相転移、バンド構造などの統一的説明を試みた。まず、セルフ・コンシステント擬ポテンシャル法でバンド構造を計算し、黒リンが直接ギャップを持つ狭いバンドギャップ半導体であることを明らかにし、さらに強結合近似法による黒リンの単一層のバンド構造を計算し、上述のバンド構造との比較を通して黒リンのバンド構造の物理的性格を明らかにしている。また上記のバンド構造の計算結果より黒リンの種々の電子的性質を明らかにしているが、これらは既存の黒リンについての実験データを説明するとともに今後の単結晶についての実験に対する有益な指針を与えるものである。ついで著者は密度の関数として種々の結晶構造に対する結晶エネルギーを3次の構造展開法とセルフコンシステント擬ポテンシャル法とを用いて計算を行っている。その結果、高圧下での As (A7) 型の半金属相から単純立方の金属相への相転移、常圧での黒リン構造の安定性の説明に成功し、また黒リンの結合エネルギーの計算値が実験値をよく説明することを示した。

以上の結果は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すもので、よって朝比奈秀夫提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。